

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-185161  
 (43)Date of publication of application : 06.07.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/86  
 C04B 35/50  
 H01M 8/02  
 H01M 8/12

(21)Application number : 11-369213

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 27.12.1999

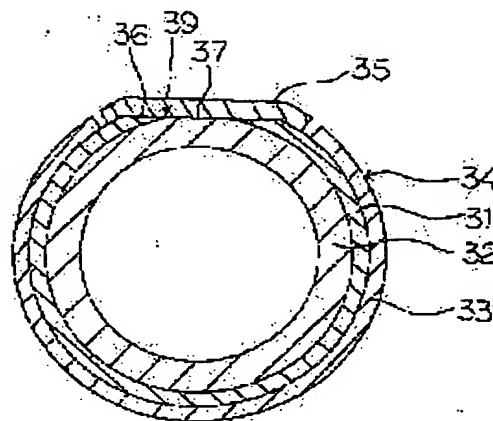
(72)Inventor : TATEISHI YUJI

## (54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid electrolyte fuel cell having a finely dens collector with improved conductivity even when Mn is dispersed from an air pole.

**SOLUTION:** The collector 35 has a composition formula of metal elements by an atomic ratio represented by  $\text{La}_{x+u}\text{Mg}_{y+v}\text{Cr}_z(x+y+z=2)$ , and the air pole 32 has a perovskite crystal phase containing at least La and Mn as metal elements. The composition formula of the metal elements by an atomic ratio is represented by  $\text{R}_s\text{Mn}_t$ , (where R is La or La and at least one type element of rare earth elements except La, Ca and Y). The ratio  $s/t$  of R to Mn in the composition formula of the air pole 32 is less than 1 and  $x+u$  in the composition of the collector 35 is 1.016 or more.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 480 463 178 US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-185161

(P2001-185161A)

(43) 公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	T 5 H 0 1 8
C 0 4 B 35/50		C 0 4 B 35/50	5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	Y
8/12		8/12	

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L. (全7頁)

(21) 出願番号 特願平11-369213

(22) 出願日 平成11年12月27日 (1999. 12. 27)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 立石 勇二

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

Fターム (参考) 5H018 AA06 AS03 EE13 HH05

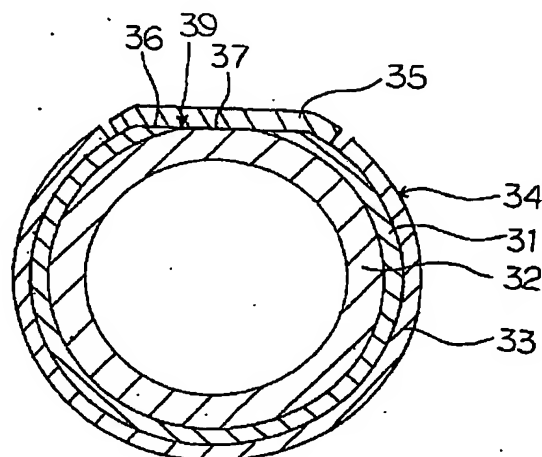
5H026 AA06 CV02 EE13 HH05

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セル

(57) 【要約】

【課題】 空気極からMnが拡散した場合でも、集電体を緻密化でき、集電体の導電性を向上できる固体電解質型燃料電池セルを提供する。

【解決手段】 集電体35が、金属元素の原子比による組成式が $La_{(x+y+z)}Mg_{(x+y+z)}Cr_z$  ( $x+y+z=2$ ) で表わされ、空気極32が、金属元素として少なくともLaとMnを含有するペロブスカイト型結晶相からなり、金属元素の原子比による組成式が $R_tMn_s$  (RはLa、またはLaと、La以外の希土類元素、CaおよびYのうち少なくとも一種の元素) で表わされるとき、空気極32の組成式におけるRとMnの比 $s/t$ が1未満で、かつ集電体35の組成式における $x+u$ が1.016以上である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質の片面に空気極を、他面に燃料極を形成してなり、前記空気極に電気的に接続された集電体を具備する固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記集電体が、金属元素として少なくとも La、Cr と Mg を含有するペロブスカイト型結晶相、 $\text{La}_x\text{O}_y$  相、MgO 相を含み、金属元素の原子比による組成式が  $\text{La}_{(x+y)}\text{Mg}_{(y+z)}\text{Cr}_z$  ( $x+y+z=2$ ) で表わされ、

前記空気極が、金属元素として少なくとも La と Mn を含有するペロブスカイト型結晶相からなり、金属元素の原子比による組成式が  $\text{R}_s\text{Mn}_t$  (R は La、または La と、La 以外の希土類元素および Ca のうち少なくとも一種の元素) で表わされるとともに、

前記空気極の組成式における R と Mn の比  $s/t$  が 1 未満で、かつ前記集電体の組成式における  $x+u$  が 1.016 以上であることを特徴とする固体電解質型燃料電池セル。

【請求項 2】 空気極の組成式における R と Mn の比  $s/t$  が 0.95~0.998 であることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項 3】 集電体の組成式における  $x+u$  が、 $1.515-s/2t \leq x+u \leq 1.56-s/2t$  の関係式を満足することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の固体電解質型燃料電池セル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は固体電解質型燃料電池セルに関し、固体電解質の片面に多孔性の空気極を、他面に多孔性の燃料極を形成してなり、空気極に電気的に接続された集電体を具備する固体電解質型燃料電池セルに関する。

## 【0002】

【従来技術】 固体電解質型燃料電池セルはその作動温度が 900~1050℃ と高温であるため発電効率が高く、第 3 世代の発電システムとして期待されている。

【0003】 一般に固体電解質型燃料電池セルには、円筒型と平板型が知られている。平板型の固体電解質型燃料電池セルは、発電の単位体積当たり出力密度が高いという特徴を有するが、実用化に関してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。それに対して、円筒型の固体電解質型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特徴がある。両形状の固体電解質型燃料電池セルとも、各々の特徴を生かして積極的に研究開発が進められている。

【0004】 円筒型の固体電解質型燃料電池セルは、図 2 に示すように開孔率 30~40% 程度の  $\text{LaMnO}_3$  系材料からなる多孔性の空気極 2 を形成し、その表面に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含有の  $\text{ZrO}_2$  からなる固体電解質 3 を被覆

し、さらにこの表面に多孔性の Ni-ジルコニアの燃料極 4 を設けて構成されている。燃料電池のモジュールにおいては、各単セルは  $\text{LaCrO}_3$  系の集電体 (インターコネクタ) 5 を介して接続される。発電は、空気極 2 内部に空気 6 (酸素) を、外部に燃料 7 (水素) を流し、950~1050℃ の温度で行われる。

【0005】 発電は 1000℃ 程度の温度で行われ、空気極側は酸化雰囲気、燃料極側は還元雰囲気にさらされる。

【0006】 燃料電池セルの陽極 (空気極) と陰極 (燃料極) は発電時に酸素分圧比の異なる雰囲気下に曝されなくてはならないため、複数の燃料電池セルの陽極と陰極を直列接続することができない。このため、異なる酸素分圧比の雰囲気下でも化学的に安定で導電性が高いランタンクロマイト系酸化物を集電体材料として用い、この集電体を空気極に電気的に接続し、この集電体を他の燃料電池セルの燃料極に電気的に接続することで、複数のセル間で電気的な接続を可能としている。

【0007】 上記のような円筒型の固体電解質型燃料電池セルを製造する方法としては、近年、製造工程を簡略化し、且つ製造コストを低減するために、各構成材料のうち少なくとも 2 つを同時焼成する、いわゆる共焼結法が提案されている。この共焼結法は、例えば、円筒状の空気極成形体に、固体電解質成形体および集電体成形体をロール状に巻き付けて同時焼成を行い、その後、固体電解質表面に燃料極を形成する方法である。

【0008】 例えば、特開平 9-129245 号公報には、円筒状の空気極成形体 (仮焼体を含む) の表面に固体電解質のシート状成形体を巻き付けた後、固体電解質のシート状成形体の端部が開いた部分 (切欠部) を研磨して平坦状となした後、集電体のシート状成形体を積層圧着し、焼成し、その後、金属を含有するスラリーを固体電解質表面に塗布して燃料極を形成した円筒型の固体電解質型燃料電池セルが開示されている。

【0009】 この共焼結法は非常に簡単なプロセスで製造工程数も少なく、セルの製造時の歩留まり向上、コスト低減に有利である。このような共焼結法による燃料電池セルでは、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、安定化または部分安定化  $\text{ZrO}_2$  からなる固体電解質を用い、この固体電解質に熱膨張係数を合致させる等のため、空気極材料として、 $\text{LaMnO}_3$  からなるペロブスカイト型複合酸化物の La の一部を、Y および Ca のうち少なくとも一種以上で置換したものが用いられ、また、集電体材料として、高温における化学的安定性に優れ、導電性が高いことから、ランタンクロマイト系複合酸化物が用いられ、さらに固体電解質との熱膨張係数を合致させる等のため MgO が添加されたものが使用されている。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 上記したように、空気極と集電体を同時焼成すると、空気極中に含まれる Mn

元素が焼成の過程で集電体に拡散し、集電体に拡散してきたMnと集電体中のLaが反応してLaMnO<sub>3</sub>を生成し、集電体中のランタンクロマイト系複合酸化物を形成するLa量が減少し、そのため、集電体中のCrが蒸発・凝集し易くなり、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がランタンクロマイト系複合酸化物粒子のネック部に蓄積し、集電体の焼結性が阻害され、集電体磁器の緻密度が不十分となり、燃料電池セルの内外の酸化雰囲気と還元雰囲気を遮断できなくなるとともに、導電性が低下するという問題があった。

【0011】本発明は、空気極からMnが拡散した場合でも、集電体を緻密化できるとともに、集電体の導電性を向上できる固体電解質型燃料電池セルを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、固体電解質の片面に空気極を、他面に燃料極を形成してなり、前記空気極に電気的に接続された集電体を具備する固体電解質型燃料電池セルにおいて、前記集電体が、金属元素として少なくともLa、CrとMgを含有するペロブスカイト型結晶相、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相、MgO相からなり、金属元素の原子比による組成式がLa<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Cr<sub>z</sub>（x+y+z=2）で表わされ、前記空気極が、金属元素として少なくともLaとMnを含有するペロブスカイト型結晶相からなり、金属元素の原子比による組成式がR<sub>s</sub>Mn<sub>t</sub>（RはLa、またはLaと、La以外の希土類元素およびCaのうち少なくとも一種の元素）で表わされるとともに、前記空気極の組成式におけるRとMnの比s/tが1未満で、かつ前記集電体の組成式におけるx+uが1.016以上のものである。

【0013】このように、空気極に含まれるRとMnとの比率、即ちAサイトとBサイトの比s/tが1未満である場合に、集電体のLaの含有率を増加して最適化することにより、空気極から集電体にMnが拡散し、集電体中のLaと反応してLaMnO<sub>3</sub>を生成したとしても、La量が十分に存在しているため、Crに対するLa量が相対的に少なくなることを防止でき、ランタンクロマイト系複合酸化物粒子からのCrの蒸発を防止でき、ランタンクロマイト系複合酸化物粒子のネック部における酸化クロムの凝集堆積を防止できる。これにより、集電体の焼結性を確保して磁器を緻密にし、導電性を向上できる。

【0014】即ち、例えば、La、Ca、Y及びMnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる円筒状の空気極材料を用いてセルを共焼結すると、共焼結時に空気極を構成するそれぞれの成分元素の中でもMn元素の拡散（蒸発及び固相内での拡散）がとりわけ速い。そのため、Mn元素の拡散を低減するためには、フリーのMnO系酸化物（第二相）が存在しない組成領域、つまり

ペロブスカイト（LaMnO<sub>3</sub>）相が単一相として安定な定比組成（A/B比が1）側の材料を用いることが良い。Mnリッチな不定比組成側、すなわちA/Bサイト比率（s/t）の小さい材料を用いると、ペロブスカイト相に加え第二相としてのMnO系酸化物が生成し、この組成領域では、Mn元素の拡散量が前者に比べると異常に高くなる。

【0015】一方、定比組成（A/B比が1）側の空気極材料を使用すると、共焼結時に、空気極と固体電解質との間にCaZrO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応生成物及び分解物を生成し、その結果、上記界面の剥離が経時的に進行し、性能においても急激な出力劣化を伴うことになる。このため、空気極の組成式におけるR（RはLa、またはLaと、La以外の希土類元素およびCaのうち少なくとも一種の元素）とMnの比s/t（A/B比）を1未満とし、なるべく定比組成に近い、例えば、0.95 ≤ s/t ≤ 0.998とすることが望ましい。

【0016】このように、s/tを1未満とし、定比組成側に近づけることによって、フリーのMnO系酸化物（第二相）の含有量が少なくなり、Mnの拡散を低減できるとともに、空気極と固体電解質との界面に分極抵抗増大となるような反応及び分解物を生成させない。一方、Mnの拡散は1400℃以上の高温領域では比較的顕著に起きるため、共焼結時の温度を低下させ、焼成時の保持時間を可能な限り低減することにより、さらに集電体中のMn量を減少できる。さらに、焼成時に空気極から発生するガスを集電体側に近づけないようにすることも有効な手段である。

【0017】しかしながら、このように空気極におけるs/tを0.95～0.998としても、特に、s/tが小さい程、即ちMn量が増加する程、集電体中に拡散してくるMnも増加するため、集電体中のLa量を増加させなくてはならない。そこで、拡散してくるMnの拡散量を考慮し、拡散してくるMnと集電体中のLaとがLaMnO<sub>3</sub>からなる化合物を生成したとしても、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成しないように、集電体の組成式におけるLa量を過剰とし、その量x+uを1.016以上としたのである。ただし、集電体中のLaが過剰すぎる場合、逆にボイドの生成を促して磁器の緻密度が低下してしまう場合があるため、集電体の組成式におけるx+uを、1.515-s/2t ≤ x+u ≤ 1.56-s/2tを満足せしめたのである。

【0018】また、集電体の組成式におけるvが0.4～0.8を満足することにより、集電体の焼成収縮挙動や熱膨張係数を固体電解質に近づけることができ、内部応力による磁器の破壊を防止することができる。

【0019】さらに、空気極の厚みを1mm以上とすることにより、円筒形状を保持できるとともに、集電体の厚みを50～200μmとすることにより、十分な気密性を確保でき、集電体の電位降下を小さくできる。

10

20

30

40

50

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の円筒状固体電解質型燃料電池セルは、図1に示すように、円筒状の固体電解質31の内面に空気極32、外面に燃料極33を形成してセル本体34が構成されており、このセル本体34の外面に、空気極32と電気的に接続する集電体35が形成されている。

【0021】即ち、固体電解質31の一部に切欠部36が形成され、固体電解質31の内面に形成されている空気極32の一部が露出しており、この露出面37および切欠部36近傍の固体電解質31の両端部表面が集電体35により被覆され、集電体35が、固体電解質31の両端部表面、および固体電解質31の切欠部36から露出した空気極32の表面に接合されている。

【0022】空気極32と電気的に接続する集電体35はセル本体34の外面に形成され、ほぼ段差のない連続同一面39を覆うように形成されており、燃料極33とは電気的に接続されていない。この集電体35は、セル同士を接続する際に、他のセルの燃料極にNiフェルトを介して電気的に接続され、これにより燃料電池モジュールが構成される。連続同一面39は、固体電解質成形体の両端部と空気極成形体の一部とが連続したほぼ同一面となるまで、固体電解質成形体の両端部間を研磨することにより形成される。

【0023】固体電解質31は、例えば3～20モル%の $Y_2O_3$ 、あるいは $Yb_2O_3$ 、を含有した部分安定化あるいは安定化 $ZrO_2$ が用いられ、燃料極33としては、例えば、50～80重量%Niを含む $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$  含有) が用いられる。

【0024】空気極32は、金属元素として少なくともLaとMnを含有するペロブスカイト型結晶相からなり、金属元素の原子比による組成式が $R_xMn_{1-x}$  ( $R$ はLa、またはLaと、La以外の希土類元素およびCaのうち少なくとも一種の元素) で表わされるものからなる。Caは酸化物換算で8～10重量%、希土類元素のうち少なくとも一種は酸化物換算で10～20重量%含有することが望ましい。

【0025】希土類元素としては、Y、Nd、Dy、Er、Yb等があり、このうちでもYが望ましい。

【0026】集電体35は、金属元素としてLa、CrおよびMgを含有するペロブスカイト型結晶を主結晶とし、 $La_xO_{1-x}$  相、 $MgO$  相を含み、金属元素の原子比による組成式が $La_{x+y+z}Mg_{1-x-y-z}Cr_zO_3$  ( $x+y+z=2$ 、 $\alpha$ は酸素の原子比) で表わされるものからなる。集電体35は、希土類元素やアルカリ土類金属元素を含有するものであっても良い。

【0027】そして、本発明の固体電解質型燃料電池セルは、空気極32の前記組成式におけるRとMnの比 $s/t$ が1未満で、かつ集電体35の前記組成式における $x+u$ が1.016以上であることを特徴とする。

【0028】 $s/t$ を1未満としたのは、 $s/t$ が1以上であると、共焼結時に、空気極と固体電解質との間に $CaZrO_3$ 、 $Y_2O_3$ の反応生成物及び分解物を生成し、その結果、上記界面の剥離が経時的に進行し、性能においても急激な出力劣化を伴うからである。そこで、 $s/t$ を1未満としたが、その結果空気極中のMnが集電体中に拡散するため、集電体中のLa量を示す $x+u$ を増加して $Cr_2O_3$ の析出を抑制するため、 $x+u$ を1.016以上としたのである。よって、 $x+u$ が1.016よりも小さい場合には、Mnが集電体中に拡散する割合が、集電体中のLa量の増加分よりも多くなり、 $Cr_2O_3$ が析出し、焼結性が低下し、集電体の導電率が低下するからである。

【0029】また、 $s/t$ が0.95～0.998であることが望ましい。この範囲内ならば、空気極と固体電解質との間に $CaZrO_3$ 、 $Y_2O_3$ の反応生成物及び分解物を生成することがなく、また、拡散するMn量を低減できるからである。一方、 $s/t$ が0.95よりも小さい場合には拡散するMn量が多くなり、 $s/t$ が0.998よりも大きくなると、空気極と固体電解質との間に $CaZrO_3$ 、 $Y_2O_3$ の反応生成物及び分解物を生成し易いからである。 $s/t$ は0.96～0.99であることが望ましい。

【0030】さらに、集電体の組成式における $x+u$ が、 $1.515-s/2t \sim 1.56-s/2t$ を満足することが望ましい。この範囲内ならば、空気極中のMn量に対応して集電体中のLaを増加し、 $Cr_2O_3$ を生成させない最適なLa量とすることができる。

【0031】また、集電体の組成式における $v$ は0.4～0.8を満足することが望ましい。この範囲内ならばMgO相量が最適となり、集電体の焼成収縮挙動や熱膨張係数を固体電解質に近づけることができ、内部応力による磁器の破壊を防止することができる。

【0032】さらに、空気極の厚みを1mm以上とし、集電体の厚みを50～200 $\mu m$ とすることが望ましい。これにより、円筒形状を保持できるとともに、集電体の十分な気密性を確保でき、集電体の電位降下を小さくできる。集電体の厚みは75～150 $\mu m$ とすることが望ましい。

【0033】以上のように構成された固体電解質型燃料電池セルの製法は、まず、円筒状の空気極成形体を形成する。この円筒状の空気極成形体は、例えば所定の調合組成に従い $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MnO$ の素原料を秤量、混合する。この際に、空気極成形体を構成するペロブスカイト型複合酸化物の $s/t$ 比が0.95～0.998を満足するように、秤量する必要がある。

【0034】その後、例えば、1500℃程度の温度で2～10時間仮焼し、その後4～8 $\mu m$ の粒度に粉碎調製する。調製した粉体に、バインダーを混合、混練し押

出成形法により円筒状の空気極成形体を作製し、さらに脱バインダー処理し、1200～1250℃で仮焼を行うことで円筒状の空気極仮焼体を作製する。尚、Mnの拡散は1400℃以上で顕著であるため、上記空気極成形体の仮焼温度ではMnは殆ど拡散しない。

【0035】シート状の第1固体電解質成形体として、所定粉末にトルエン、バインダー、市販の分散剤を加えてスラリー化したものをドクターブレード等の方法により、例えば、100～120μmの厚さに成形したものを、円筒状の空気極仮焼体の表面に第1固体電解質成形体を貼り付けて仮焼し、空気極仮焼体の表面に第1固体電解質仮焼体を形成する。

【0036】次に、シート状の燃料極成形体を作製する。まず、例えば、所定比率に調製したNi/YSZ混合粉末にトルエン、バインダーを加えてスラリー化したものを準備する。前記第1固体電解質成形体の作製と同様、成形、乾燥し、例えば、15μmの厚さのシート状の第2固体電解質成形体を形成する。

【0037】この第2固体電解質成形体上に燃料極層成形体を印刷、乾燥した後、第1固体電解質仮焼体上に、燃料極層成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体に第2固体電解質成形体が当接するように巻き付け、積層する。

【0038】燃料極層成形体を構成するNi/YSZ混合粉末は、Ni粉末の平均粒径が0.2～0.4μm、YSZ粉末の平均粒径が0.4～0.8μmの原料粉末を用い、所定比率に調合した後分散性を高めるためにZrO<sub>2</sub>ボールを用いて湿式粉碎混合を行う。

【0039】次に、例えば、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の素原料を、La(MgCr)O<sub>3</sub>となるように秤量混合した後、例えば、1400～1550℃程度の温度で2～5時間仮焼し、その後、2～3μm程度に粉碎し、さらに所定量のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOを添加して形成される。この場合、粉末の組成式は、La<sub>(x+y)</sub>Mg<sub>(z+y)</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x+y+z=2) で表され、x+uが1.016以上となるように調合する。この粉末を用いて、固体電解質成形体の調製同様、100～120μmの厚さに成形して集電体成形体を作製し、この集電体成形体を所定箇所に貼り付ける。

【0040】この後、円筒状空気極仮焼体、第1固体電解質仮焼体、第2固体電解質成形体、燃料極成形体および集電体成形体の積層体は、例えば、大気中1400～1550℃の温度で、4層同時に共焼成される。

【0041】Mnの拡散は、焼成温度、保持時間にも影響するため、焼成温度をできるだけ低下させ、焼成時間をできるだけ短くすることにより、さらにMn量を減少できる。

【0042】尚、燃料極層成形体の厚みは9～60μmの厚みとされている。燃料極層成形体の厚みが9μmよりも薄くなると、Ni粒成長に伴い焼成収縮差が助長さ

れ、一方60μmよりも厚くなると、固体電解質間との熱膨張率の不整合を伴って燃料極が剥離し易くなる。このような点から、燃料極成形体の厚みは特に25～40μmが望ましい。

【0043】このような製法では、空気極のs/t比を0.95～0.998とし、定比組成側に近づけることによって、フリーのMnO系酸化物(第二相)の含有量が少なくなり、Mnの蒸発による集電体への拡散を低減できる。

【0044】また、空気極のs/tが1よりも小さいため、空気極と固体電解質との界面に分極抵抗増大となるような反応及び分解物を生成させず、界面での剥離が発生せず、高い出力密度を長期的に維持できる。

【0045】さらに、空気極のs/t(A/B比)を1未満とし、集電体のLa量を示すx+uを1.016以上としたので、特に、s/tを0.95～0.998とし、x+uを1.515-s/2t ≤ s/t ≤ 1.56-s/2tの関係式を満足せしめたので、空気極中のMnが集電体中に拡散したとしても、集電体中のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の析出を防止でき、集電体の緻密化を促進でき、集電体の導電率を向上できる。

【0046】尚、上記例では円筒状の固体電解質型燃料電池セルについて説明したが、本発明は上記例に限定されるものではなく、平板形状の燃料電池セルにおいても適用できる。

【0047】また、円筒状の固体電解質型燃料電池セルにおいても、固体電解質の片面に空気極、他面に燃料極が形成されていればよく、その構造は図1に限定されるものではない。

【0048】さらに、上記例では、空気極仮焼体、第1固体電解質仮焼体を形成した例について説明したが、これらが、空気極成形体、第1固体電解質成形体であっても良い。

【0049】

【実施例】円筒状固体電解質型燃料電池セルを共焼結法により作製するため、まず円筒状の空気極仮焼体を以下の手順で作製した。市販の純度99.9%以上のLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を出発原料として、(La<sub>0.996</sub>Y<sub>0.004</sub>Ca<sub>0.004</sub>)<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のs/tが、即ち、A/B比が表1に示す値となるように秤量し、これを用いて、押出成形後、1250℃の条件で脱バイ・仮焼し、空気極仮焼体を作製した。

【0050】次に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8モル%の割合で含有する平均粒径が1～2μmのZrO<sub>2</sub>粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ100μmと厚さ15μmの第1及び2固体電解質成形体としてのシートを作製した。

【0051】次に、平均粒径が0.4μmのNi粉末に対し、平均粒径が0.6μmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8モル%の割合で含有するZrO<sub>2</sub>粉末を準備し、Ni/YSZ比率

(重量分率)が65/35になるように調合し、粉碎混合処理を行い、スラリー化し、調製したスラリーを第2固体電解質成形体上に全面に印刷し、燃料極成形体を作製した。

【0052】次に、市販の純度99.9%以上の $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ を出発原料として、これを、 $\text{La}(\text{MgCr})\text{O}_3$ となるように秤量混合した後、1500℃で3時間仮焼粉碎し、これに $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ を添加した。この粉末の組成式は、 $\text{La}_{(x+y)}\text{Mg}_{(y+v)}\text{Cr}_z\text{O}_\alpha$  ( $x+y+z=2$ 、 $x+u$ 、 $y+z+v$ 、 $u$ 、 $v$ は表1に示す値)となるように調合した。この粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ100 $\mu\text{m}$ の集電体成形体を作製した。

【0053】まず、前記空気極仮焼体に前記第1固体電解質成形体を、その両端部が開口するようにロール状に巻き付け1150℃で5時間の条件で仮焼した。仮焼後、第1固体電解質仮焼体の両端部間を空気極仮焼体を露出させるように平坦に研磨し、連続した同一面を形成するように加工した。

【0054】次に、第1固体電解質仮焼体表面に、燃料極成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体と第2固体電解質成形体が当接するように積層し、乾燥した後、上記連続同一面に集電体成形体を貼り付け、その後、大気中1500℃で6時間の条件\*

\*で共焼結を行い、共焼結体を作製し、空気極の厚み、集電体の厚みを表1に示す厚みとした。

【0055】次に、上記共焼結体を用いて、発電用の円筒型セルを作製するため、前記共焼結体片端部に封止部材の接合を行った。封止部材の接合は、以下のような手順で行った。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を8モル%の割合で含有する平均粒子径が1 $\mu\text{m}$ の $\text{ZrO}_2$ 粉末に水を溶媒として加えてスラリーを調製し、このスラリーに前記共焼結体の片端部を浸漬し、厚さ100 $\mu\text{m}$ になるように片端部外周面に塗布し乾燥した。封止部材としてのキャップ形状を有する成形体は、前記スラリー組成と同組成の粉末を用いて静水圧成形(ラバープレス)を行い切削加工した。その後、前記スラリーを被覆した前記共焼結体片端部を封止部材用成形体に挿入し、大気中1300℃の温度で1時間焼成を行った。

【0056】作製したセルの内部を空気雰囲気、外部を $\text{F}_2$ ガス雰囲気として1000度に加熱して空気極と集電体間に電流を通し、集電体部分の電圧を測定して電気伝導率を測定した。その測定結果を表1に示す。尚、試料No.18は、空気極材料として $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$ を用いた。

【0057】

【表1】

試料 No.	La <sub>(x+y)</sub> Mg <sub>(y+v)</sub> Cr <sub>z</sub> (集電体) (La <sub>0.99</sub> Y <sub>0.01</sub> Ca <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> Mn <sub>1</sub> (空気極)							集電体 厚み $\mu\text{m}$	空気極 厚み mm	導電率 S/cm
	s/t	1.515- s/2t	x+u	1.56- s/2t	u	y+z+v	v			
* 1	1.0	1.015	1.02	1.06	0.02	1.6	0.6	100	1.5	剥離
* 2	0.998	1.016	1.01	1.061	0.01	1.6	0.6	100	1.5	0.03
3	0.998	1.016	1.016	1.061	0.016	1.6	0.6	100	1.5	0.10
4	0.998	1.016	1.060	1.061	0.060	1.6	0.6	100	1.5	0.11
5	0.998	1.016	1.065	1.061	0.065	1.6	0.6	100	1.5	0.08
6	0.99	1.02	1.02	1.065	0.02	1.6	0.6	100	1.5	0.10
7	0.99	1.02	1.04	1.065	0.04	1.6	0.6	100	1.5	0.13
8	0.99	1.02	1.065	1.065	0.065	1.6	0.6	100	1.5	0.12
9	0.97	1.03	1.035	1.075	0.035	1.6	0.6	100	1.5	0.11
10	0.97	1.03	1.055	1.075	0.055	1.6	0.6	100	1.5	0.12
11	0.95	1.04	1.04	1.085	0.04	1.6	0.6	100	1.5	0.12
12	0.95	1.04	1.085	1.085	0.085	1.6	0.6	100	1.5	0.12
13	0.97	1.03	1.035	1.075	0.035	1.4	0.4	100	1.0	0.12
14	0.97	1.03	1.035	1.075	0.035	1.8	0.8	100	2.0	0.12
15	0.97	1.03	1.035	1.075	0.035	1.6	0.6	50	1.5	0.12
16	0.97	1.03	1.035	1.075	0.035	1.6	0.6	200	1.5	0.13
17	0.97	1.03	1.035	1.075	0.035	1.6	0.6	300	1.5	0.11
18	0.99	1.02	1.04	1.065	0.04	1.6	0.6	100	1.5	0.13

\*印は、本発明の範囲外の試料を示す。

試料No.1では、固体電解質と空気極の間で剥離した。

試料No.18では、空気極材料として $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$ を用いた。

11

【0058】この表1より、空気極における $s/t$ が1.0の試料No.1では固体電解質と空気極の間で剥離した。また、空気極における $s/t$ が1未満で、集電体における $x+u$ の値が1.01の試料No.2の場合には、導電率が0.03 S/cmと低いことが判る。

【0059】これに対して、空気極における $s/t$ が1未満で、かつ集電体における $x+u$ の値が1.016以上の本発明の試料では、導電率が0.08 S/cm以上と高いことが判る。特に、 $s/t$ が0.95~0.998の範囲で、かつ $1.515 - s/2t \leq x+u \leq 1.56 - s/2t$ の関係式を満足する本発明の試料No.3、4、6~18では、導電率が0.10 S/cm以上と高いことが判る。

【0060】

【発明の効果】本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、空気極に含まれるRとMnとの比率 $s/t$ 、即ちAサイトとBサイトの比が1未満である場合に、集電体のLaの含有率を増加して最適化することにより、空気極\*

12

\*から集電体にMnが拡散し、集電体中のLaと反応して $\text{LaMnO}_3$ を生成したとしても、La量が十分に存在しているため、Crに対するLa量が相対的に少なくなること防止でき、ランタクロマイト系複合酸化物粒子からのCrの蒸発を防止でき、ランタクロマイト系複合酸化物粒子のネック部における酸化クロムの凝集堆積を防止できる。これにより、集電体の焼結性を確保して磁器を緻密にし、導電性を確保できる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の固体電解質型燃料電池セルを示す断面図である。

【図2】従来の固体電解質型燃料電池セルを示す斜視図である。

【符号の説明】

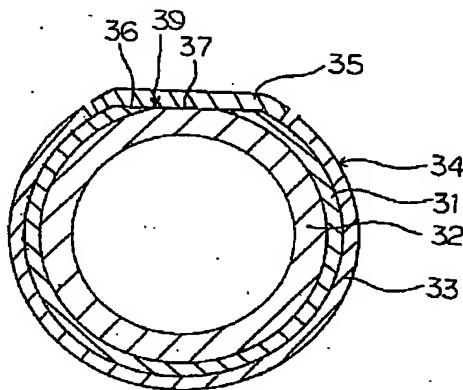
31・・・固体電解質

32・・・空気極

33・・・燃料極

35・・・集電体

【図1】



【図2】

